



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) DD (11) 242 815 A1

4(51) C 08 F 210/00  
C 08 F 232/08

## AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 F / 248 860 0

(22) 11.03.83

(44) 11.02.87

(71) VEB Leuna-Werke „Walter Ulbricht“, 4220 Leuna 3, DD

(72) Adler, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Gliem, Werner, Dr. Dipl.-Chem.; Grahlert, Wolfgang, Dr. Dipl.-Chem.; Haack, Helga; Kolnzer, Peter, Dr. Dipl.-Chem.; Wurbs, Adolf, Dr. Dipl.-Chem., DD

(54) Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor bei der Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen, initiiert durch Ziegler-Natta-Katalysatoren, nach der Technologie der Fällungspolymerisation. Ziel der Erfindung ist die Reduzierung von Polymerablagerungen an Reaktorinnenflächen, wobei durch geeignete Zusätze weder der Reaktionsablauf noch die Produktqualität negativ beeinflusst werden. Dies wird erreicht, indem polymerisationsaktive Polymere oder ein Gemisch aus polymerisationsaktiven und polymerisationsinaktiven Polymeren vor Beginn der Copolymerisation in Konzentrationen von 2 bis 20 g/l bei einer Teilchengröße von 50 µm bis 1 000 µm im Reaktionsgemisch vorliegen.

#### Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor bei der vinylanalogen Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen, initiiert durch Ziegler-Natta-Katalysatoren, durch Fällungspolymerisation unter Zusatz von Polymeren, dadurch gekennzeichnet, daß vor Beginn der Polymerisation in dem Reaktionsgemisch 2 bis 20 g/l eines polymerisationsaktiven oder eines Gemisches aus polymerisationsaktiven und polymerisationsinaktiven Polymeren mit einer Teilchengröße von 50 bis 1000 µm vorliegen.
2. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Menge des polymerisationsaktiven Polymeren oder des Gemisches 5 bis 10 g/l Reaktionsgemisch beträgt.
3. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilchengröße der polymerisationsaktiven Polymeren oder des Gemisches vorzugsweise 100 bis 500 µm beträgt.
4. Verfahren nach Punkt 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymerisationsaktive Polymere oder als Gemische der polymerisationsaktiven und polymerisationsinaktiven Polymeren Polyethylen, Copolymere des Norbornens mit Ethylen oder anderen aliphatischen n-Olefinen wie Buten-1 eingesetzt werden.

#### Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor bei der Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen. Die durch Ziegler-Natta-Katalysatoren initiierte Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen wird dabei technologisch so geführt, daß die Monomeren in einem unpolaren Lösungsmittel vorliegen und die gebildeten Copolymeren aus der Reaktionsmischung ausfallen (Fällungspolymerisation).

#### Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Wie aus der Literatur über Fällungspolymerisationen bekannt ist, entstehen nach dieser Technologie sowohl bei der Olefinhomopolymerisation als auch bei der Copolymerisation Ablagerungen an den Reaktorinnenflächen und an den von der Reaktionslösung benetzten Reaktoreinbauten.

Diese Ablagerungen bilden sowohl festhaftende geschlossene Häute an den Innenflächen und Einbauten als auch Krusten an der Phasengrenze und beeinträchtigen dadurch die Wärmeabführung aus dem Reaktionsgemisch und die Produktqualität. Die Entfernung dieser Ablagerung kann sowohl mechanisch-manuell nach erfolgter Copolymerisation erfolgen, als auch mittels mechanischer Reinigungsverfahren (US-PS 3801286). Im ersten Fall ist die Reinigung sehr zeitaufwendig und im zweiten Fall, liegen die Ablagerungen als Stücke unterschiedlicher Größe im Reaktor vor und beeinträchtigen die Produktqualität. Es ist weiter bekannt, daß die Ablagerungen durch Auswaschen mit überschüssigen Monomeren beseitigt werden können (JP-PS 52032088).

Dieser Prozeß ist zeit- und energieaufwendig.

Aus den genannten Gründen kommt der Verhinderung der Bildung von Ablagerungen größere Bedeutung zu. Die Bildung von Ablagerungen kann beeinflußt werden z. B. durch die Reaktorgestaltung und Reaktionsführung in Verbindung mit der Ausbildung definierter Strömungsverhältnisse (DE-OS 1910482, DE-OS 1923542, SU-PS 276412, GB-PS 3737288), die spezielle Anforderungen für jedes Reaktionssystem ergeben.

Ebenfalls sind spezielle Möglichkeiten der Monomeren- und Katalysatordosierung bekannt (US-PS 3226205, US-PS 3694423, US-PS 3738976), die aber auch an bestimmte Reaktionssysteme gebunden sind.

Weitere bekannte Möglichkeiten zur Beeinflussung der Polymerablagereungen bestehen in der Materialauswahl für die Reaktorinnenflächen, so z. B. Wände aus Cu-Ni-Legierung (JP-PS 79033270), in spezieller Temperaturführung bei der Polymerisation (GB-PS 873216) sowie in der Zugabe spezieller chemischer Zusätze (US-PS 3082198, US-PS 4068054, DE-OS 2535597, SU-PS 292907, DE-OS 2538148, US-PS 3995097, US-PS 2836853). Auch durch die Oberflächengestaltung im Innern des Reaktors werden die polymeren Ablagerungen hinsichtlich Reduzierung beeinflußt (GB-PS 884116, DE-AS 1157396, US-PS 3236688).

Alle diese Verfahren haben den Nachteil, daß dadurch zusätzliche Anforderungen apparativer Art oder bezüglich der Ausgangsstoffe gestellt werden. So sind Dimensionierungsänderungen oder Veränderungen des Reaktormaterials an bestehenden Anlagen schwer realisierbar und auch kostspielig. Definierte Strömungsverhältnisse sind meist nur durch aufwendige zusätzliche Einbauten erreichbar, und die chemischen Zusätze sind aufgrund ihrer Beeinflussung des Katalysatorsystems nicht in jedem Fall anwendbar und auch nicht in jedem Fall wirksam.

#### Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor bei der vinylanalogen Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen zu entwickeln.

#### Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe besteht darin, ein Verfahren zur Reduzierung von Polymerablagereungen an Reaktorinnenflächen und an Reaktoreinbauten bei der vinylanalogen Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen nach der Fällungspolymerisation durch Zusatz geeigneter Verbindungen zu entwickeln, die weder den Reaktionsablauf noch die Qualität des Produktes negativ beeinflussen.

Diese Aufgabe wird durch ein Verfahren zur Reduzierung von Ablagerungen im Polymerisationsreaktor bei der vinylanalogen Copolymerisation des Norbornens mit niederen aliphatischen Olefinen, initiiert durch Ziegler-Natta-Katalysatoren, durch Fällungspolymerisation unter Zusatz von Polymeren gelöst, wobei erfindungsgemäß vor Beginn der Polymerisation in dem Reaktionsgemisch 2 bis 20 g/l polymerisationsaktive Polymere oder ein Gemisch aus polymerisationsaktiven Polymeren mit einer Teilchengröße von 50 bis 1000 µm vorliegen.

Vorteilhafterweise beträgt die Menge des polymerisationsaktiven Polymeren oder des Gemisches 5 bis 10 g/l Reaktionsgemisch. Die Teilchengröße beträgt mit Vorteil 100 bis 500 µm.

Die dabei zugefügten bzw. vorliegenden polymerisationsaktiven Polymeren oder das Gemisch können Polyethylen, Copolymere des Norbornens mit Ethylen oder einem anderen aliphatischen n-Olefin, wie Buten-1, sein.

Polymerisationsaktives Polymeres ist ein durch Copolymerisation entstandenes Produkt, das noch katalytisch aktive Zentren enthält. Dieses polymerisationsaktive Polymere kann sowohl in einem anderen Reaktor erzeugt und vor Beginn der Polymerisation zugesetzt werden als auch nach der vorhergehenden Polymerisation im Reaktor belassen werden.

Für die Dosierung der polymerisationsaktiven Polymeren ist es vorteilhaft, wenn es als Suspension in einer Konzentration von 1 bis 20 Ma.-% vorliegt, wobei als Suspensionsmittel das in der Polymerisation verwendete Fällungsmittel zum Einsatz gelangt.

Polymerisationsinaktives Polymeres ist ein durch Copolymerisation entstandenes Produkt, das im Norbornen gelöst wurde und vor Beginn der Polymerisation ausgefällt im Reaktionsgemisch vorliegt. Zum Ausfällen wird das in der Copolymerisation verwendete Fällungsmittel eingesetzt. Dabei kann die Ausfällung direkt im Polymerisationsreaktor oder davon räumlich getrennt erfolgen und das ausgefallene polymerisationsinaktive Polymere in den Polymerisationsreaktor dosiert werden.

Das Ausfällen des polymerisationsinaktiven Polymeren kann sowohl durch Vorlegen der Polymerlösung und Zugabe des Fällungsmittels als auch umgekehrt erfolgen.

Als vorteilhaft hat sich dabei erstere Variante erwiesen. Die erfindungsgemäße Wirkung wird ebenfalls erzielt, wenn sowohl polymerisationsaktives und polymerisationsinaktives Polymeres gleichzeitig vor dem Beginn der Polymerisation im Reaktionsgemisch vorliegen.

Zur Erreichung der erfindungsgemäßen Wirkung ist es erforderlich, daß die polymerisationsaktiven Polymere oder das Gemisch aus polymerisationsaktiven und -inaktiven Polymeren von Anfang an gleichmäßig verteilt im Reaktionsgemisch vorliegen.

Als Fällungsmittel sowohl für die Durchführung der Norbornen-Copolymerisation als auch zum Suspendieren der polymerisationsaktiven Polymeren bzw. Ausfällen der polymerisationsinaktiven Polymeren aus ihren Lösungen werden unpolare, gesättigte, aliphatische Kohlenwasserstoffe wie Pentane, Heptane oder deren Gemische verwendet. Vorteilhaft sind dabei technische Benzinfraktionen einsetzbar.

#### Ausführungsbeispiele

##### Vergleichsbeispiel

Die Copolymerisation des Norbornens mit Ethylen erfolgt bei Normaldruck in einem 25-l-Doppelmantelrührreaktor aus VA-Stahl. Die Thermostatisierung erfolgt über den Mantel. Es wird ein Paddelrührer mit 15° Anstellwinkel zur Durchmischung eingesetzt. Die Radialgeschwindigkeit beträgt 9 m/s. Der Reaktor wird mit Argon inertisiert. In den Reaktor werden 1,6 kg Norbornen, gelöst in 5,2 l Benzin, gegeben. Die Lösung wurde vorher durch Strippen mit Inertgas von Luft und Restfeuchtigkeit befreit. Die Zugabe des Ethylens erfolgt über die Gasphase. Beim Temperieren der Reaktionsmischung auf 263 K wird diese gleichzeitig mit dem Olefin gesättigt. Die Polymerisation wird durch Zugabe des Katalysators gestartet. Während der Polymerisation wird das verbrauchte Ethylen über die Gasphase durch Einrühren nachdosiert. Der Umsatz wird über den Verbrauch des Ethylens volumetrisch kontrolliert, die Reaktion wird nach einem Umsatz von 160 l Ethylen abgebrochen und das feinkörnige Copolymerisat aus dem Reaktor abgelassen. Nach dem Öffnen des Reaktors wird die Polymerhaut von der Reaktorwand abgezogen und getrocknet. Die trockene Polymerhaut wird mit der Mikrometerschraube gemessen. Die Dicke der Haut (Ablagerung) beträgt am Reaktorboden 0,3 mm und wächst zur Phasengrenze hin auf 0,4 mm an.

##### Beispiel 1

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt analog zum Vergleichsbeispiel. Vor Beginn der Polymerisation werden jedoch 30 g polymerisationsaktives Copolymeres aus Norbornen und Ethylen mit einer Teilchengröße von 100 bis 400 µm, das außerhalb des Reaktors hergestellt wurde, zu der Reaktionsmischung dosiert. Die Polymerhaut auf den Reaktorinnenflächen beträgt am Reaktorboden 0,05 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,15 mm.

##### Beispiel 2

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt wie im Vergleichsbeispiel beschrieben. Vor Beginn der Polymerisation werden 80 g polymerisationsaktives Polymeres wie im Beispiel 1 mit einer Teilchengröße von 100 bis 400 µm zudosiert. Am Reaktorboden war keine Polymerhaut vorhanden, zur Phasengrenze hin wuchs sie auf 0,12 mm an.

##### Beispiel 3

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt wie im Vergleichsbeispiel angegeben. Von der vorhergehenden Copolymerisation gemäß Beispiel 1 wurden 800 ml Polymersuspension, entsprechend 100 g polymerisationsaktiven Polymeren, im Reaktor belassen. Die Dicke der Polymerhaut beträgt am Reaktorboden 0,05 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,15 mm.

##### Beispiel 4

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt analog zum Vergleichsbeispiel. Vor Beginn der Polymerisation werden 40 g inaktives Polymeres (Teilchengröße 250 µm bis 800 µm) durch Fällung mit Benzin in den Reaktor gebracht und zusätzlich 40 g polymerisationsaktives Polymeres (Teilchengröße 400 µm bis 600 µm) als Suspension zudosiert. Die Polymerhaut beträgt am Reaktorboden 0,02 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,12 mm.

**Beispiel 5**

Die Durchführung der Polymerisation erfolgt analog zum Vergleichsbeispiel, wobei anstelle von Ethylen als niederes aliphatisches Olefin Buten-1 verwendet wurde. Vor Beginn der Polymerisation werden dem Reaktionsgemisch 40 g des polymerisationsaktiven Copolymeren aus Norbornen und Buten-1 als Suspension zugesetzt. Die Hautdicke beträgt am Reaktorboden 0,1 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,2 mm.

**Beispiel 6**

Die Polymerisationsdurchführung erfolgt wie im Vergleichsbeispiel. Es werden 40 g polymerisationsaktives Polymeres vor der Polymerisation zugesetzt. Nach der Polymerisation wird der Reaktor nicht wie üblich geöffnet und gereinigt, sondern es werden 800 ml der polymerisationsaktiven Suspension im Reaktor belassen und sofort die Polymerisation wiederholt. Nach 2 Polymerisationsansätzen — ohne Reinigung zwischen den Ansätzen — beträgt die Hautdicke am Boden 0,15 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,20 mm.

**Beispiel 7**

Die Polymerisation erfolgt analog Beispiel 6. Es wurden 3 Ansätze ohne Zwischenreinigung durchgeführt, wobei bei Ansatz 2 und 3 jeweils 400 ml polymerisationsaktive Suspension, entsprechend 50 g des aktiven Polymeren, im Reaktor belassen werden. Die Hautdicke beträgt am Boden des Reaktors nach 3 Ansätzen 0,3 mm und unterhalb der Phasengrenze 0,4 mm.

---